

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-116472
(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.CI. C08L 51/04
C08L 55/02
//(C08L 51/04
C08L 67:02)
(C08L 55/02
C08L 67:02)

(21)Application number : 04-271481
(22)Date of filing : 09.10.1992

(71)Applicant : UBE CYCON LTD
(72)Inventor : SUMIYAMA HARUISA
YOSHITOMI TSUTOMU
AKABOSHI SUMIHISA

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN COATABILITY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin composition improved in coatability without detriment to the excellent heat resistance, moldability, impact resistance, etc., of a starting resin, particularly heat resistance.

CONSTITUTION: The composition is prepared by mixing 100 pts.wt. rubber-reinforced thermoplastic resin with 1-20 pts.wt. polyether-ester type or polyester-ester type polyester elastomer containing 20-60wt.% polybutylene terephthalate as a hard segment component and containing 40-80wt.% polytetramethylene glycol or aliphatic fatty acid polyester as a soft segment component. By mixing the specified polyester elastomer with the rubber-reinforced thermoplastic resin in the specified ratio, the coatability can markedly be improved without detriment to the heat resistance, impact resistance and moldability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116472

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 L 51/04
55/02
// (C 0 8 L 51/04
67:02)
(C 0 8 L 55/02

識別記号 L KY
7142-4 J

府内整理番号 L MF
7142-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-271481

(22)出願日 平成4年(1992)10月9日

(71)出願人 000119977

宇部サイコン株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目7番1号

(72)発明者 住山 治功

山口県宇部市大字沖宇部525-14 宇部サイコン株式会社宇部工場内

(72)発明者 吉富 勉

山口県宇部市大字沖宇部525-14 宇部サイコン株式会社宇部工場内

(72)発明者 赤星 純久

山口県宇部市大字沖宇部525-14 宇部サイコン株式会社宇部工場内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

(54)【発明の名称】 塗装性に優れる熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、成形性、耐衝撃性等に優れた熱可塑性樹脂の、これらの特性、特に耐熱性を損なうことなく、塗装性を改良する。

【構成】 ゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対し、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレートを20~60重量%含有し、ソフトセグメントとしてポリテトラメチレンジリコール又は脂肪酸ポリエステルを40~80重量%含有するポリエーテル・エステル型又はポリエステル・エステル型のポリエステルエラストマー1~20重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 特定のポリエステルエラストマーをゴム強化熱可塑性樹脂に特定比率で配合することにより、耐熱性、耐衝撃性、成形性を損なうことなく、これらの特性を十分に維持した上で、塗装性を大幅に改善することが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム強化熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレートを 20~60 重量% 含有し、ソフトセグメントとしてポリテトラメチレングリコール又は脂肪酸ポリエステルを 40~80 重量% 含有するポリエーテル・エステル型又はポリエステル・エステル型のポリエステルエラストマー 1~20 重量部を配合してなる塗装性に優れる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性樹脂組成物に係り、特に、耐衝撃性、成形性、耐熱性等の特性バランスに優れ、しかも塗装性が良好な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ABS 樹脂、 AAS 樹脂、 AES 樹脂等の熱可塑性樹脂は、耐衝撃性、成形性、耐熱性等に優れることから、従来、各種分野における成形原料として広く用いられている。しかし、これらの熱可塑性樹脂の耐熱性を改良する目的で、樹脂を構成するスチレンの一部又は全部を、 α -メチルスチレンに置換する方法、あるいは、別途マレイミド化合物を共重合させる方法が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの熱可塑性樹脂は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素等の有機溶剤に容易に溶解、膨潤するという欠点がある。このため、これらの熱可塑性樹脂よりなる成形品に塗装を施す場合には、塗料を希釈するために使用されるシンナー等の有機溶剤により、成形品が溶解、膨潤し、残留応力のため成形品にストレスクラッキング又はクレージングを発生し、これが製品の外観を著しく損なう原因となっていた。

【0004】 また、上記耐熱性改善のための処方を採用した熱可塑性樹脂は、従来、自動車内装品、OA 機器部品、家電機器部品等に多く用いられているが、やはり塗装性の面で劣っており、製品の塗装面に、吸い込み、クラック、ピンホール、塗膜密着不良等の欠陥が発生している。

【0005】 本発明は上記従来の問題点を解決し、耐衝撃性、成形性、耐熱性等の特性が良好で、またその特性バランスにも優れ、しかも、塗装性が著しく改善された熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ゴム強化熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレートを 20~60 重量% 含有し、ソフトセグメントとしてポリテ

トラメチレングリコール又は脂肪酸ポリエステルを 40~80 重量% 含有するポリエーテル・エステル型又はポリエステル・エステル型のポリエステルエラストマー 1~20 重量部を配合してなることを特徴とする。

【0007】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明において、ゴム強化熱可塑性樹脂は、

ゴム成分： 30~70 重量部

芳香族ビニル化合物： 5~70 重量部

10 アクリロニトリル： 10~30 重量部

その他の共重合可能な単量体： 0~30 重量部

よりなるグラフト共重合体に、必要に応じて他の共重合体を配合して構成される。

【0009】 ここで、グラフト共重合体のゴム成分としては、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレン非共役ジエン共重合体 (EPDM) ゴム、架橋アクリレートゴム等の 1 種又は 2 種以上が挙げられる。なお、EPDM に含有されるジオレフィンとしては、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、1, 1-エチル-1, 11-トリデカジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボルナジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、メチルテトラヒドロインデン、リモネン等が挙げられる。

【0010】 また、芳香族ビニル化合物としてはステレン、 α -メチルスチレン等が挙げられ、その他の共重合可能な単量体としてはメチルアクリル酸エステル、エチルアクリル酸エステル、ブチルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸単量体、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アセナフチレン、N-ビニルカルバゾール、N-アルキル置換マレイミド、N-芳香族置換マレイミド等のビニル単量体が挙げられる。

【0011】 グラフト共重合体は、上記各成分を用いて、常法に従ってグラフト共重合を行なうことにより製造される。

【0012】 一方、このようなグラフト共重合体に配合し得る他の共重合体としては、芳香族ビニル化合物、及びアクリロニトリル、必要に応じてこれらと共に重合可能な他の単量体よりなるものが好ましく、その配合割合は、芳香族ビニル化合物 10~80 重量%、アクリロニトリル 15~50 重量%、これらと共に重合可能な他の単量体 0~40 重量% であることが好ましい。このような配合よりなる共重合体は、製品の耐熱性向上に極めて有効である。なお、ビニル芳香族化合物、これらと共に重合可能な単量体としては、上記と同様のものが挙げられ

る。

【0013】このような共重合体は、上記各成分を重合させて合成されるが、その重合方法としては特に制限ではなく、乳化重合、懸濁重合等が採用される。

【0014】このような共重合体20~85重量部に対して、前記グラフト共重合体15~80重量部を配合したものをゴム強化熱可塑性樹脂として使用するのが好ましい。

【0015】また、本発明に用いるポリエステルエラストマーとは、ポリエステルのハードセグメントであるポリブチレンテレフタレートと、ポリエーテル又はポリエスチルのソフトセグメントであるポリテトラメチレングリコール又は脂肪族ポリエスチルとからなるブロック共重合体であり、この共重合体は、各セグメントの構成成分やセグメント相互の比率、ポリエーテル及びポリエスチルの分子量や種類を変えることにより物性が著しく変化する。

【0016】ポリエステルエラストマーは、例えばポリテトラメチレングリコール又は脂肪族ポリエスチルと1,4-ブタンジオール及びジメチルテレフタレートを少量のジアミンの存在下、チタン系の触媒を用いて、250°C/0.3mmHgの条件で2時間程度加熱・攪拌しながらメタノールを除去することにより得ることができる。

【0017】本発明において、ポリエステルエラストマー中のハードセグメントであるポリブチレンテレフタレートの割合は20~60重量%で、ソフトセグメントであるポリテトラメチレングリコール又は脂肪酸ポリエスチルの割合は40~80重量%である。ハードセグメントが20重量%未満でソフトセグメントが80重量%を超えると引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性の低下が大きく、ハードセグメントが60重量%を超え、ソフトセグメントが40重量%未満では塗装性の改善効果が不十分である。

【0018】本発明の熱可塑性樹脂組成物では、前記ゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対し、上記ポリエステルエラストマーを1~20重量部配合する。このポリエステルエラストマーの配合量が1重量部未満では、十*

[配合]

スチレン (S T)	5 5 部
アクリロニトリル (A N)	2 5 部
ポリブタジエン・ラテックス (固形分)	2 0 部
不均化ロジン酸カリウム	1 部
水酸化カリウム	0. 0 3 部
ターシャリドデシルメルカプタン (t - DM)	0. 1 部
クメンハイドロパーオキサイド	0. 3 部
硫酸第一鉄	0. 0 0 7 部
ピロリン酸ナトリウム	0. 1 部
結晶ブドウ糖	0. 3 部
蒸留水	1 9 0 部

* 分な塗装性の改善効果が得られず、20重量%を超えると耐熱性や成形性等が損なわれる。

【0019】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記グラフト共重合体と必要に応じて前記共重合体及び上記ポリエステルエラストマーを所定割合で配合し、更に必要に応じて他の熱可塑性樹脂等をバンパリーミキサー、エクストルーダー、ロールミル等を用いて混練することにより容易に得ることができる。

【0020】なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて滑剤、酸化防止剤、難燃剤、着色剤等の他の添加剤等を含有していても良い。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、ロール加工、延伸加工等の公知の方法により成形され、常法に従って塗装を施して製品とされる。

【0022】

【作用】特定のポリエステルエラストマーをゴム強化熱可塑性樹脂に特定比率で配合することにより、耐熱性、耐衝撃性、成形性を損なうことなく、これらの特性を十分に維持した上で、塗装性を大幅に改善することが可能となる。

【0023】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。

【0024】また、ポリエステルエラストマーとしては、下記のものを用いた。

【0025】ポリエステルエラストマーB-1：

30. ポリブチレンテレフタレート：40重量%

ポリテトラメチレンジペート：60重量%

ポリエステルエラストマーB-2：

ポリブチレンテレフタレート：70重量%

ポリテトラメチレンジペート：30重量%

合成例1 (A B S グラフト共重合体C-1の合成)

以下の配合にて、乳化重合法によりA B S 共重合体を合成した。

【0026】

オートクレーブに蒸留水、不均化ロジン酸カリウム、水酸化カリウム及びポリブタジエン・ラテックス（固形分）を仕込み、60℃に加熱後、硫酸第一鉄、ピロリン酸ナトリウム、結晶ブドウ糖を添加し、60℃に保持したままST、AN、t-DM及びケメンハイドロパーオキサイドを2時間かけて連続添加し、その後70℃に昇温して1時間保って反応を完結した。かかる反応によって得たABSラテックスに酸化防止剤を添加し、その後硫酸により凝固し、十分水洗後、乾燥してABSグラフト共重合体C-1を得た。

【0027】合成例2（ABSグラフト共重合体C-2の合成）

合成例1において、スチレン配合量を35部、アクリロニトリル配合量を15部、ポリブタジエン・ラテックス（固形分）配合量を50部としたこと以外は同様に行ってABSグラフト共重合体C-2を得た。

【0028】合成例3（AESグラフト共重合体C-3の合成）

ゲル含量が65重量%であるエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムラテックス（エチレン：プロピレン=75：25（重量比））50部（固形分）に、芳香族ビニル化合物70重量%とシアノ化ビニル化合物30重量%からなるビニル单量体混合物50部を合計量100部となるようにした以外は合成例1と同様にしてAESグラフト共重合体C-3を得た。

【0029】合成例4（AASグラフト共重合体C-4の合成）

ポリアクリル酸ブチルゴム50部の存在下、アクリロニトリル15部、スチレン35部を反応させたこと以外は、合成例1と同様にしてAASグラフト共重合体C-4を得た。

【0030】合成例5（AS共重合体D-1の合成）

窒素置換した反応器に水120部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ0.002部、ポリビニルアルコール0.5部、アゾイソブチルニトリル0.3部と、アクリロニトリル30部、スチレン70部からなるモノマー混合物を加え、開始温度60℃として5時間加熱後、120℃に昇温し、4時間反応後、重合物を取り出した。転化率は98%であった。

【0031】合成例6（AMS共重合体D-2の合成）

窒素置換した反応器に水200部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2.0部、過硫酸カリウム0.3部を入れ、73℃に加熱後、 α -メチルスチレン65部、アクリロニトリル20部、スチレン15部のモノマー混合物及びt-ドデシルメルカプタン0.4部を100分にわたり連続的に添加し、3時間乳化重合を行なった。転化率は98%であった。

【0032】合成例7（AS-N-PMI共重合体E-*

* 1の合成）

モノマー混合物を、 α -メチルスチレン65部、N-フェニルマレイミド15部、アクリロニトリル20部としたこと以外は、合成例5と同様の方法で重合物を得た。転化率は95%であった。

【0033】合成例8（MMA SAN共重合体F-1の合成）

モノマー混合物をメチルメタクリレート50部、スチレン20部、アクリロニトリル30部としたこと以外は、

10 合成例6と同様の方法で重合物を得た。転化率は98%であった。

【0034】実施例1～7、比較例1～3

表2に示す配合で各共重合体及びポリエステルエラストマーを混合して下記条件にて成形した。

【0035】成形条件（テストピース成形条件）

成形機：日精樹脂工業製「FS-55SE（20z）」

成形温度 ノズル：240℃

前部：240℃

中部：220℃

20 後部：200℃

樹脂温度：245℃

金型温度：50℃

なお、混合原料中には滑剤としてEBS-WAXを1.0部配合した。

【0036】得られた成形品について諸特性を試験し、結果を表2に示した。なお、特性試験は以下の条件及び方法で行なった。

【0037】アイソット衝撃値（kg·cm/cm）：ASTM（D256）ノッチ付アイソット、23℃

30 メルトフローレート（g/10分）：ASTM（D），200℃, 5kg

熱変形温度（℃）：ASTM（D648）

曲げ弾性率（kg/cm²）：ASTM（D790）

また、下記塗装条件にて塗装を行ない、塗装後の外観を観察し、=非常に良い、○=良い、×=悪いで評価した。また、ごぼん目試験により密着性を試験し、結果を表2に併記した。

40 【0038】塗装条件

（いずれも関西ペイント製）

塗料（主剤）：下塗り=ソフレックス 5100

上塗り=ソフレックス 5500

硬化剤：ソフレックス標準硬化剤

シンナー：ソフレックス標準シンナー

（配合比等）

【0039】

【表1】

種類	配合(部)			粘度 (sec/23℃)	総塗膜 厚み (μ)
	主剤	硬化剤	シンナー		
下塗り	10	1	4	15	45
上塗り	10	1	3	14	

【0040】(塗装工程)

- ① イソプロピルアルコール拭き
- ② 下塗り
- ③ インターバル(常温, 10分)
- ④ 上塗り

*⑤ セッティング(常温, 10分)

10 ⑥ 乾燥

【0041】

【表2】

*

例		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
グラフト 共重合体	種類 量(部)	C-1	C-2	C-2	C-2	C-2	C-3	C-4	C-1	C-1	C-1
ゴム熱可塑性 強化性樹脂	種類 量(部)	100	40	40	40	40	40	40	100	100	100
その他 共重合体	種類 量(部)	D-1	D-2	E-1	F-1	D-1	D-1				
ポリエスチル エラストマー	種類 量(部)	60	60	60	60	60	60				
アイソツト衝撃値(kg cm/cm)	35	41	23	20	35	34	27	31	43	32	
メルトフローレート(g/10分)	1.2	1.4	0.2	0.2	1.4	1.0	0.9	0.9	2.5	2.5	1.1
熱変形温度(℃)	90	92	96	99	82	90	88	90	85	90	
曲げ弾性率(kg/cm ²)	21000	21200	21400	21000	20400	20000	22000	16000	21500		
塗装性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	85/100	100/100	100/100	

【0042】表2より明らかなように、本発明によれば、耐衝撃性、耐熱性、成形性、機械的特性に優れ、しかも塗装性も著しく良好な熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0043】これに対して、ポリエスチルエラストマーの配合量が少ない比較例1では、塗装性が劣り、逆に、ポリエスチルエラストマーの配合量が多い比較例2では、耐熱性や曲げ弾性率が劣り、また、ポリエスチルエラストマーのハードセグメント配合量の多い比較例3では塗装性が劣り、いずれも好ましくない。

* 【0044】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、耐衝撃性、耐熱性、成形性、その他の各種機械的特性等の諸特性に優れ、しかも塗装性が著しく改善された熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0045】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、自動車内装品、OA機器部品、家電機器部品等の成形原料として極めて有用であり、塗装面が良好な高品質の製品を提供することが可能とされる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
C 0 8 L 67:02)

識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所